

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yuusuke SATO, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HERewith

FOR: FUEL CELL SYSTEM

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
- | <u>Application No.</u> | <u>Date Filed</u> |
|------------------------|-------------------|
| | |
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NUMBER</u> | <u>MONTH/DAY/YEAR</u> |
|----------------|---------------------------|-----------------------|
| Japan | 2003-096427 | March 31, 2003 |
| Japan | 2003-096436 | March 31, 2003 |

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


C. Irvin McClelland

Registration No. 21,124

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月31日
Date of Application:

出願番号 特願2003-096427
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-096427]

出願人 株式会社東芝
Applicant(s):

2003年 7月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3057575

【書類名】 特許願

【整理番号】 13B032065

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/04

【発明の名称】 燃料電池システム

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝
研究開発センター内

【氏名】 佐藤 裕輔

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市若松区ひびきの 1 - 2 1 - 2 0 1

【氏名】 藤元 薫

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市若松区高須西 1 - 1 2 - 4

【氏名】 朝見 賢二

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

【識別番号】 100083806

【弁理士】

【氏名又は名称】 三好 秀和

【電話番号】 03-3504-3075

【選任した代理人】

【識別番号】 100068342

【弁理士】

【氏名又は名称】 三好 保男

【選任した代理人】

【識別番号】 100100712

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩▲崎▼ 幸邦

【選任した代理人】

【識別番号】 100100929

【弁理士】

【氏名又は名称】 川又 澄雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100108707

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 友之

【選任した代理人】

【識別番号】 100095500

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100101247

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 俊一

【選任した代理人】

【識別番号】 100098327

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 俊雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001982

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池システム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燃料を水素リッチガスに改質する改質器と、前記改質器から供給される水素リッチガスと酸素供給手段から供給される酸素とによって発電を行う燃料電池本体とを備えてなる燃料電池システムにおいて、前記燃料は、エーテルとアルコールと水との混合液であることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の燃料電池システムにおいて、前記燃料は、ジメチルエーテルとアルコールと水との混合液であることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 3】 請求項 2 に記載の燃料電池システムにおいて、前記燃料に含まれるアルコールがメタノールであることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 4】 請求項 3 に記載の燃料電池システムにおいて、前記燃料に含まれるメタノールの濃度が 10% 以下であることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 5】 請求項 2 に記載の燃料電池システムにおいて、前記燃料に含まれるアルコールがエタノールであることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の燃料電池システムにおいて、前記改質器に用いられる改質触媒が、アルミナに Rh、Pd、Pt、Cu のうち少なくとも 1 種の金属を担持してなることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の燃料電池システムにおいて、前記改質器に改質触媒とシフト触媒とを混合して用いることを特徴とする燃料電池システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料を水素リッチガスに改質するための改質器と、この改質器から供給される水素リッチガスと酸素供給手段から供給される酸素とによって発電を行う燃料電池本体とを備えてなる燃料電池システムに関する。

【0002】

【従来の技術】

燃料電池には、使用する電解質の種類により、固体高分子型、リン酸型、アルカリ型、熔融炭酸塩型、固体酸化物型等の型式がある。このような各種の燃料電池システムにおいて、燃料電池本体に供給する水素は、例えば天然ガス、プロパンガス、メタノール等の種々の燃料と、改質反応に必要な水とを別々に改質器に供給し、改質器で改質触媒を用いて燃料を水素リッチガスに改質することによって供給されているのが一般的である（例えば、特許文献1，2参照）。

【0003】

【特許文献1】

特開2001-23673号公報

【0004】

【特許文献2】

特開2001-96160号公報

【0005】

【特許文献3】

特開2002-289245号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このような従来の燃料電池システムでは、燃料を水素リッチガスに改質する改質効率があまり高くなく、そのため燃料電池本体が必要とする量の水素を供給するには容積の大きい改質器を用いなければならず、この改質器の容積の大きさが、燃料電池システム全体の小型化を図るうえで障害となっているという問題があった。

【0007】

本発明の課題は、上記従来のもののもつ問題点を排除して、燃料を水素リッチガスに改質する改質効率を向上させることで、改質器の容積を小型化し、それにより燃料電池システム全体の小型化を図ることのできる燃料電池システムを提供することにある。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記課題を解決するものであり、燃料を水素リッチガスに改質する改質器と、前記改質器から供給される水素リッチガスと酸素供給手段から供給される酸素とによって発電を行う燃料電池本体とを備えてなる燃料電池システムにおいて、前記燃料は、エーテルとアルコールと水との混合液である燃料電池システムである。

【 0 0 0 9 】

また、本発明は、上記の燃料電池システムにおいて、前記燃料は、ジメチルエーテルとアルコールと水との混合液である。

【 0 0 1 0 】

また、本発明は、上記の燃料電池システムにおいて、前記燃料に含まれるアルコールがメタノールである。

【 0 0 1 1 】

また、本発明は、上記の燃料電池システムにおいて、前記燃料に含まれるメタノールの濃度が 1 0 % 以下である。

【 0 0 1 2 】

また、本発明は、上記の燃料電池システムにおいて、前記燃料に含まれるアルコールがエタノールである。

【 0 0 1 3 】

また、本発明は、上記の燃料電池システムにおいて、前記改質器に用いられる改質触媒が、アルミナに R h、P d、P t、C u のうち少なくとも 1 種の金属を担持してなる。

【 0 0 1 4 】

また、本発明は、上記の燃料電池システムにおいて、前記改質器に改質触媒とシフト触媒とを混合して用いる。

【 0 0 1 5 】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態を、図面を参照して説明する。

図1は、本発明による燃料電池システムの一実施の形態を示す概略的構成図であり、この燃料電池システム1は、燃料電池の一例としてイオン導電性を有する固体高分子膜（イオン交換膜）3を、燃料極5と空気極（酸化剤極）7とによって挟み込んだ構成の燃料電池本体9を備えている。この種の燃料電池は、固体高分子型燃料電池（高分子電解質形燃料電池）として知られているので、燃料電池本体9の詳細な説明は省略する。

【0016】

燃料電池本体9の燃料極5に対して水素を供給するために、燃料を水素リッチガスに改質するための改質器11が設けられている。用いる燃料は、ジメチルエーテル（DME）と水とのモル比が1：4で、これにメタノールを重量比で5%混合した混合液であって、密閉容器13内に収容してある。ジメチルエーテルのようなエーテルと水とはある限られた濃度でしか混合液を形成しないが、これにメタノールのようなアルコールを加えることにより、エーテルと水との混合する割合（すなわち溶解範囲）を大きくすることが可能になり、改質に適切な燃料と水との混合液を形成することができる。ジメチルエーテルと水は室温付近で、モル比で1：7程度までしか溶解しないが、メタノールを重量比で5%混合することにより、モル比で1：4程度まで溶解するようになる。

【0017】

メタノールは劇物であるが、10%以下の混合液は劇物としての取り扱いをする必要がないため、取り扱いが容易となる。

【0018】

また、良く知られているように、ジメチルエーテルの常温での飽和蒸気圧は大気圧より高圧であって約6気圧の圧力を有する。水およびメタノールとの混合液の場合、蒸気圧は低下するが、混合液を密閉容器13内に収容して密閉した状態においては、密閉容器13内には約4気圧の飽和蒸気圧が常に作用していることになる。

【0019】

密閉容器13内のジメチルエーテルとメタノールと水との混合液を取り出すために、密閉容器13の下部付近には開閉自在で開度調節可能な開閉弁15と、混

合液の流量を制御可能な流量制御弁 47 とが順次接続してあり、この流量制御弁 47 には、改質器 11 に接続した気化器 17 が接続してある。したがって、開閉弁 15 を開くと、密閉容器 13 内に作用する飽和蒸気圧によって混合液は密閉容器 13 から流出される。そして、この混合液は開閉弁 15 および流量制御弁 47 を通って気化器 17 において気化し、気化した混合ガスが改質器 11 へ供給されることになる。

【0020】

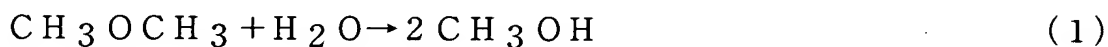
この際、密閉容器 13 内の気相に存在するガスを改質器 11 へ供給するものではなく、混合液を気化器 17 においてガス化してから改質器 11 へ供給するものであるから、改質器 11 に対してジメチルエーテルと水との割合の比に対応し、かつメタノールを含む一定の組成の混合ガスを常に供給することができ、改質器 11 においては常に安定した良好な改質を行うことができるものである。

【0021】

既に理解されるように、密閉容器 13 内の混合液を改質器 11 に対して供給するに際しては、混合液の飽和蒸気圧を利用するものであるから、燃料を送給するためのポンプを省略することができ、燃料電池システム全体の構成を簡素化できるとともに小型化を図ることができるものである。

【0022】

改質器 11 内には、ジメチルエーテルとメタノールと水との混合ガスの改質反応を促すための、アルミナに Rh を担持した改質触媒と、改質反応で発生した CO を H_2O との反応により H_2 、 CO_2 にするシフト反応を促すための、アルミナに Pt を担持したシフト触媒とを、混合して内装してある。そのため、この改質器 11 において、ジメチルエーテルとメタノールと水との混合ガスは、



のように改質反応と、シフト反応とが同時に進行し、水素を含む水素リッチガスに改質される。このとき改質器 11 は、後述する触媒燃焼器 23 から熱が供給されておおよそ $350^\circ C$ に保たれる。

【0023】

このときの改質反応は混合ガスにメタノールが含まれているため、反応式(2)に示されるメタノールの改質反応により水素が生成し、生成した水素が反応式(1)に示されるジメチルエーテルの改質反応を促進する効果があるため、メタノールを含まない例えばジメチルエーテルと水との混合ガスの改質反応に比べて、改質反応の進行が速く、それだけ改質効率を向上させることが可能である。したがって、改質器11の容積を小型化することが可能で、燃料電池システム全体の小型化を図ることができるものである。

【0024】

また、このとき改質器11において改質反応とシフト反応とが同時に進行する。反応式(3)で示されるシフト反応により、反応式(2)で生成したCOが減少する。そのため、反応式(2)で示されるメタノールの分解反応が、この反応の生成物であるCOが減少するために進行しやすくなる。この結果、反応式(1)で示されるジメチルエーテルと水との反応も進行しやすくなる。燃料すなわちジメチルエーテルの転化率が向上し、それだけ改質効率を向上させることが可能である。したがって、この改質反応とシフト反応との同時進行によっても、改質器11の容積を小型化することが可能で、燃料電池システム全体の小型化を図ることができるものである。

【0025】

そして、改質器11で改質されたガス中には僅かではあるがCOが存在するので、COを除去するためのCO除去手段45が改質器11に接続してある。CO除去手段45はまた、流量制御弁49を介して燃料電池本体9の燃料極5に接続してある。このCO除去手段45は、改質器11から出てきた水素を含むガス中に残留しているCOを、



のように選択メタネーション触媒によりH₂と反応させてCH₄に変換するものである。この反応を行う際、流量制御弁49の上流側は燃料の飽和蒸気圧より僅かに低圧であるが大気圧より高圧の約3気圧であって、COの除去がより効果的に行われる。これによりCO濃度が10ppm以下になったH₂、CO₂、H₂

O, CH₄を含むガスは、流量制御弁49を通して高分子型燃料電池本体9の燃料極（アノード）5に供給される。COの除去手段としては、



のように、酸素を供給して、COを選択的に酸化させる反応でも良い。また、水素を選択的に透過する半透膜を用いて、水素を分離してもよい。

【0026】

燃料電池本体9の燃料極5から排出された未使用のH₂を含むガスは、酸素供給手段の一例としての空気ポンプ25から送給される空気と混合して触媒燃焼器23に供給され、触媒燃焼される。この触媒燃焼器23内には通常の触媒燃焼器同様にPt系の触媒が内装されており、触媒燃焼器23での触媒燃焼によって発生した熱は、気化器17および改質器11に供給されて、混合液の気化熱および混合ガスの改質反応熱に使用される。気化や改質反応に必要な熱は、ヒータを設け、ヒータにより供給しても良い。

【0027】

一方、燃料電池本体9の空気極（カソード）7へ空気を送給するために、酸素供給手段の一例としての空気ポンプ25に接続した送給路27は、加熱された空気を供給するために熱交換器29を経て触媒燃焼器23に接続した第1分岐路27Aと、空気極7側へ接続した第2分岐路27Bとに分岐してあり、各分岐路27A, 27Bにはニードルバルブ等のような開度調節自在の流量制御弁31, 33がそれぞれ配置してある。

【0028】

そして、燃料電池本体9の燃料極5へ送給された水素は発電に使用され、この燃料極5から排出される未使用の水素を触媒燃焼器23へ導くために、燃料極5側には回収路35が接続してある。触媒燃焼器23において燃焼された燃焼ガスは回路24を介して熱交換器29に導かれている。また、空気極7側から排出されるガスを回収するために、空気極7側には回収路37が接続してあり、この回収路37に回収された水蒸気の一部を凝縮するために、回収路37は熱交換器29に接続してある。

【0029】

熱交換器 29 において凝縮されて回収された水は水タンク 39 に一時貯留され、燃料電池本体 9 における固体高分子膜 3 の保湿性を維持するために利用されている。回収路 37 に回収されたガス中の未使用の酸素と生成物としての水蒸気の一部を空気極 7 に循環するために、回収路 37 には第 2 分岐路 27B 側へ接続した分岐路 37A が分岐接続してあり、この分岐路 37A には、流量制御弁 41 及びポンプ 43 が順次配置してある。

【0030】

この燃料電池システム 1 は上記のように、密閉容器 13 内に収容される燃料として、ジメチルエーテルとメタノールと水との混合液を使用するので、メタノールを加えない場合に比べてジメチルエーテルと水との混合する割合（すなわち溶解範囲）を大きくすることが可能で、これにより、改質に適切な燃料と水との混合液を形成することができる。しかも、メタノールは劇物であるが、10%以下の混合液は劇物としての取り扱いをする必要がないため、取り扱いが容易となる。

【0031】

また、この燃料電池システム 1 は、燃料である混合ガスにメタノールが含まれているため、メタノールを含まない例えばジメチルエーテルと水との混合ガスに比べて、改質器 11 における改質反応の進行が速く、それだけ改質効率を向上させることが可能である。したがって、改質器 11 の容積を小型化することが可能で、燃料電池システム全体の小型化を図ることができる。

【0032】

また、この燃料電池システム 1 は、改質器 11 において改質反応とシフト反応とが同時に進行するため、燃料である混合ガス中のジメチルエーテルの転化率が向上し、それだけ改質効率を向上させることが可能である。したがって、この改質反応とシフト反応との同時進行によっても、改質器 11 の容積を小型化することが可能で、燃料電池システム全体の小型化を図ることができる。

【0033】

また、この燃料電池システム 1 は、空気極 7 から排出されるガスの一部はポンプ 43 によって吸引される態様となり、ガスを循環させることができる。また、

燃料極 5 側からプロトンが移動する際に含水率が低下する傾向にある固体高分子膜 3 は、空気極 7 に対して生成物としての水蒸気の一部が循環されるので、保湿性が適正值に保持されることとなり、水分管理が容易になる。

【0034】

また、この燃料電池システム 1 は、燃料の飽和蒸気圧を利用して燃料を改質器 11 に送給するものであるから、改質器 11 に対して燃料を送給するためのポンプを省略することができる。また改質器 11 の改質反応は、飽和蒸気圧に基づき大気圧よりも高圧下において行うことができるから、大気圧で改質反応を行う場合に比べて改質器 11 の容積を小さくすることができる。

【0035】

なお、上記の実施の形態では、アルコールとしてメタノールを使用したか、これに限定するものでなく、例えばエタノールを使用することも可能である。

【0036】

また、上記の実施の形態では、改質触媒としてアルミナに Rh を担持した触媒を使用したか、これに限定するものでなく、例えばアルミナに Pd、Pt、Cu のうち少なくとも 1 種の金属を担持した触媒を使用することも可能である。

【0037】

また、上記の実施の形態では、シフト触媒としてアルミナに Pt を担持した触媒を使用したか、これに限定するものでなく、例えば Cu/Zn 系の触媒を使用することも可能である。

【0038】

【発明の効果】

以上の説明から理解されるように、本発明によれば、燃料を水素リッチガスに改質する改質効率を向上させることができ、これにより改質器の容積を小型化することが可能であり、したがって燃料電池システム全体の小型化を図ることができる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明による燃料電池システムの一実施の形態を示す概略的構成図である。

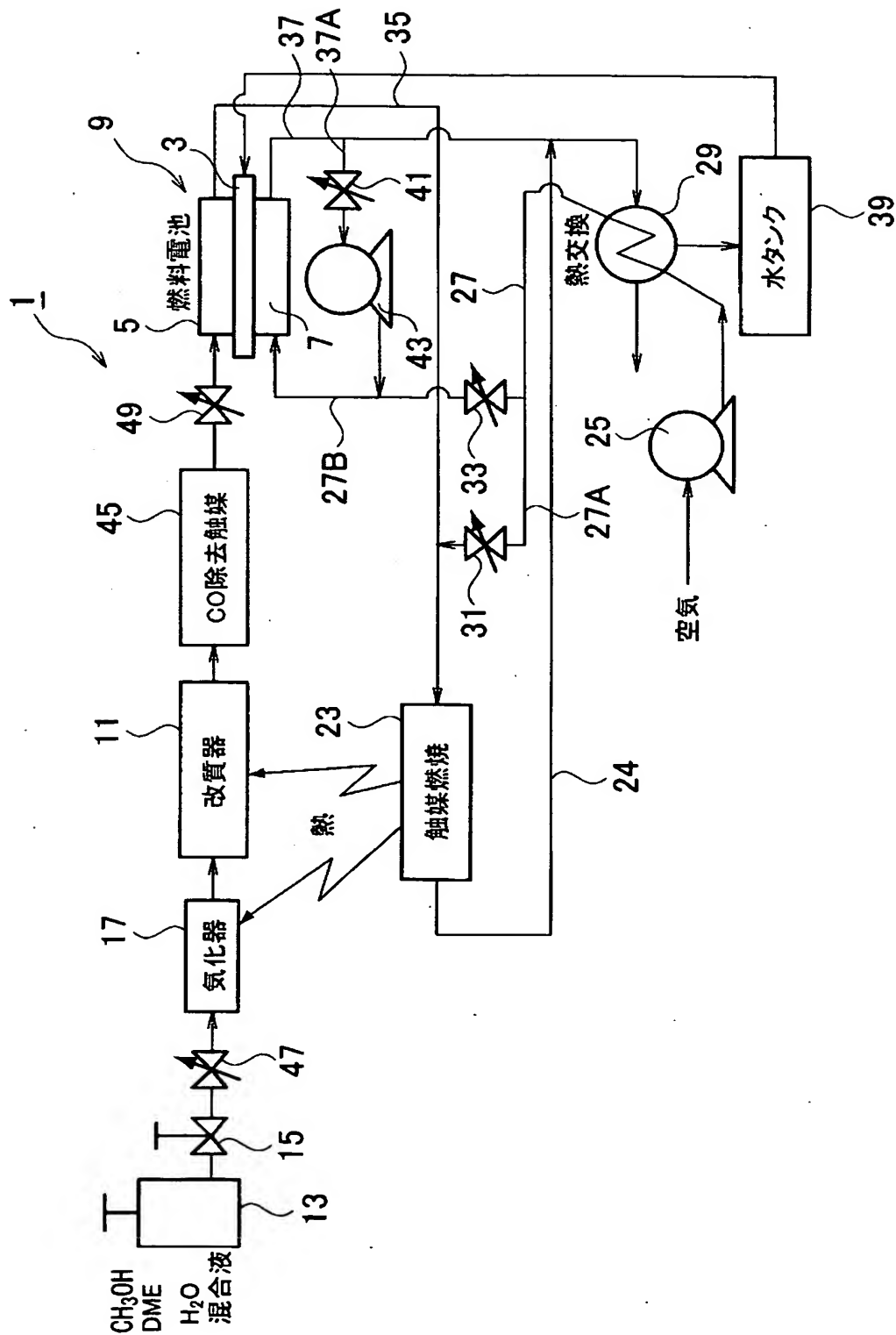
【符号の説明】

- 1 燃料電池システム
- 3 固体高分子膜（イオン交換膜）
- 5 燃料極（アノード）
- 7 空気極（酸化剤極／カソード）
- 9 燃料電池本体
- 1 1 改質器
- 1 3 密閉容器
- 1 7 気化器
- 2 3 触媒燃焼器
- 2 7 送給路
- 2 9 熱交換器
- 3 5, 3 7 回収路
- 4 5 CO除去手段
- 4 7, 4 9 流量制御弁

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 燃料を水素リッチガスに改質する改質効率を向上させることで、改質器の容積を小型化し、それにより燃料電池システム全体の小型化を図る。

【解決手段】 燃料電池システム（１）は、燃料を水素リッチガスに改質する改質器（１１）と、改質器から供給される水素リッチガスと酸素供給手段（２５）から供給される酸素とによって発電を行う燃料電池本体（９）とを備える。この燃料電池システム（１）に用いる燃料は、ジメチルエーテルとメタノールと水との混合液である。

【選択図】 図 1

特願2003-096427

出願人履歴情報

識別番号

[000003078]

1. 変更年月日 2001年 7月 2日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区芝浦一丁目1番1号
氏 名 株式会社東芝
2. 変更年月日 2003年 5月 9日
[変更理由] 名称変更
住所変更
住 所 東京都港区芝浦一丁目1番1号
氏 名 株式会社東芝